

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

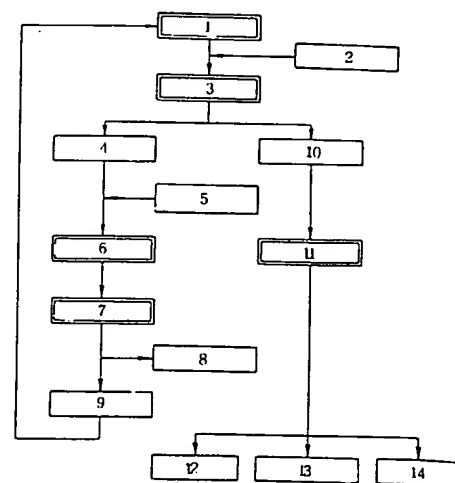
(54) PREPARATION OF HIGH-PURITY o-TOLUIC ACID

(11) 56-55341 (A) (43) 15.5.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 54-130832 (22) 12.10.1979
 (71) NIPPON JIYOURIYUU KOGYO K.K. (72) YOSHIKI NODA(3)
 (51) Int. Cl³. C07C63/04, C07C51/42

PURPOSE: To suppress the formation of by-products, and to obtain the titled acid useful as a raw material for fluorescent dye, etc. in high purity, by oxidizing o-xylene with a molecular oxygen-containing gas in liquid phase, treating the reaction product under specific conditions to give an oily layer, followed by the recycling the oily layer for the above-mentioned oxidation.

CONSTITUTION: o-Xylene, for example, is oxidized in gas phase with an air-, or oxygen-containing gas in the presence of a salt of heavy metal, e.g., Co, Mn, etc. as a catalyst at 120~180°C under 2~30kg/cm²G. In the case of a low conversion 20~40%, since amounts of o-phthalic acid and phthalide as by-products are relatively small, o-xylene is added to the product solution of oxidation, which is recrystallized and filtered to give the desired o-toluic acid as a cake. To the prepared filtrate is added water or a basic aqueous solution so that it is separated into an oily layer and an aqueous layer, and the by-products, e.g., o-phthalic acid, etc. are transferred into the aqueous layer side and removed, and the oily layer is recycled through the oxidative process.

USE: Sensitive dye, rust preventive, pigment, agricultural chemical, drug, etc.



1: oxidation, 2,12: o-xylene, 3: recrystallization filtration, 4: filtrate, 5: water or basic aqueous solution, 6: treatment with water or a base, 7: separation of solution, 8: aqueous layer, 9: oily layer, 10: cake, 11: distillation or drying, 13: o-toluic acid, 14: residue

(54) DIESTER OF 3,5,3',5'-TETRABROMOBISPHENOL A AND HALOGENATED AROMATIC CARBOXYLIC ACID

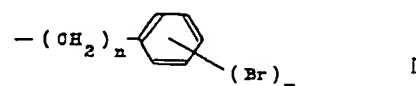
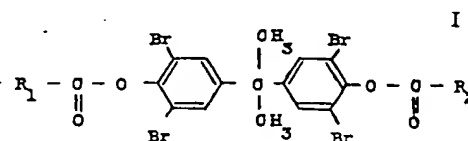
(11) 56-55342 (A) (43) 15.5.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 54-129824 (22) 11.10.1979
 (71) ASAHI DOW K.K. (72) IZUMI YAMASHITA(4)
 (51) Int. Cl³. C07C69/017, C08K5/10

NEW MATERIAL: The titled compound of formula I [R_1 and R_2 formula II (n is 0~4; m is 1~5)].

EXAMPLE: Di-(3,5-dibromobenzoic acid)ester.

USE: Excellent fire retardants for various kinds of polymeric materials, esp. thermally stable, weather-proof, and inflammable polymeric materials.

PROCESS: E.g. 3,5,3',5'-tetrabromobisphenol A and a carboxylic acid of formula II (e.g. 3,5-dibromobenzoic acid) are made to react in nonalcoholic solvent, e.g. benzene, tetrahydrofuran, etc., in the presence of an acidic catalyst such as sulfuric acid, trifluoroacetic acid, etc. to give the exemplified compound.

**(54) DIESTER OF 3,5,3',5'-TETRABROMOBISPHENOL A AND HALOGENATED AROMATIC CARBOXYLIC ACID**

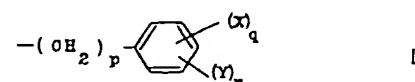
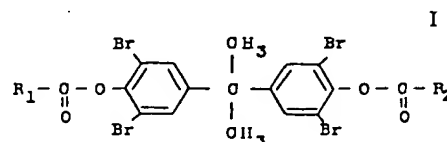
(11) 56-55343 (A) (43) 15.5.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 54-130753 (22) 12.10.1979
 (71) ASAHI DOW K.K. (72) IZUMI YAMASHITA(2)
 (51) Int. Cl³. C07C69/017, C07C101/453, C07C101/48, C08K5/10, C08K5/18

NEW MATERIAL: The titled diester compound of formula I [R_1 and R_2 are formula II (X is Br; Y is 1~4C alkyl, 1~4C alkoxy, OH, or primary, secondary or tertiary amine; p is 0~4; q and r are 1~4; $q+r \leq 5$)].

EXAMPLE: Di-(4-amino-3,5-dibromobenzoic acid)ester.

USE: Fire retardants for various polymeric materials, esp. thermoplastic materials such as (rubber-modified high impact) polystyrene, ABS resin, polyester, polyamide, polyethylene, polybutadiene, polycarbonate, etc. The agents have little lowering effect to the impact strength and heat deformation temperature of the polymers.

PROCESS: E.g. 3,5,3',5'-tetrabromobisphenol A and a carboxylic acid of formula II (e.g. 4-amino-3,5-dibromobenzoic acid) are esterified in a nonalcoholic solvent in the presence of an acidic catalyst such as phosphorus oxychloride.



(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開昭 56-55343

(43) 【公開日】 昭和 56 年 (1981) 5 月 15 日

(54) 【発明の名称】 3, 5, 3', 5'-テトラブロモビスフェノール A と
ハロゲン化芳香族カルボン酸のジエステル

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C07C 69/017

C07C101/453

C07C101/48

C08K 5/10 CAE

C08K 5/18 CAE

【審査請求】 有

【全頁数】 4

(21) 【出願番号】 特願昭 54-130753

(22) 【出願日】 昭和 54 年 (1979) 10 月 12 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003

【氏名】 旭化成工業 (株)

(72) 【発明者】

【氏名】 山下 泉

(72) 【発明者】

【氏名】 福田 邦雄

(72) 【発明者】

【氏名】 田崎 吉弥

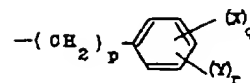
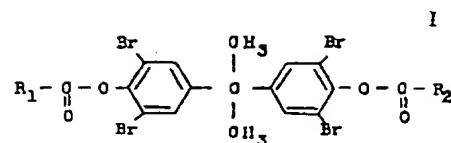
(57) 【要約】

〔新規物質〕 式一〔R・, R・は式 | (X は臭素; Y は C1~4 アルキル,
C1~4 アルコキシ, OH, 1~3 級アミノ基; p は 0~4; q, r は 1~
4 で q+r ≤ 5)〕で表わされる標記ジエステル化合物。

〔例示〕 ジー (4-アミノ-3, 5-ジブロモ安息香酸) エステル。

〔用途〕 各種高分子材料, 特に (ゴム変性耐衝撃性) ポリスチレン, ABS
樹脂, ポリエステル, ポリアミド, ポリエチレン, ポリブタジエン, ポリカ
ーボネート等の熱可塑性材料の難燃化剤で, 衝撃強度, 熱変形温度の低下が
少ない。

〔製法〕 例えば, 3, 5, 3', 5'-テトラブロモビスフェノール A と,
式 | の基を有するカルボン酸 (例; 4-アミノ-3, 5-ジブロモ安息香酸
等) とを, 非アルコール性溶媒中, オキシ塩化リン等の酸性触媒の存在下に
反応させてエステル化する。



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-55343

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和56年(1981)5月15日
C 07 C 69/017		6556-4H	
101/453		6956-4H	発明の数 1
101/48		6956-4H	審査請求 未請求
# C 08 K 5/10	CAE	6911-4J	
5/18	CAE	6911-4J	(全 4 頁)

⑭ 3,5,3',5'-テトラブロモビスフェノールAと
ハロゲン化芳香族カルボン酸のジエステル

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭ダウ株式会社内

⑮ 特 願 昭54-130753

⑯ 発 明 者 田崎吉弥

⑰ 出 願 昭54(1979)10月12日

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭ダウ株式会社内

⑱ 発 明 者 山下泉

⑲ 出 願 人 旭ダウ株式会社

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

東京都千代田区有楽町1丁目1

号旭ダウ株式会社内

番2号

⑳ 発 明 者 福田邦雄

㉑ 代 理 人 弁理士 三宅正夫

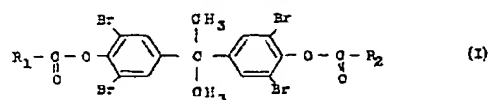
明 細 書

発明の名称

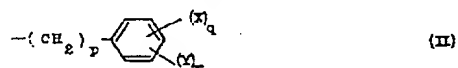
3,5,3',5'-テトラブロモビスフェノールAとハ
ロゲン化芳香族カルボン酸のジエステル

特許請求の範囲

下記一般式(I)で示される化合物:



[式中、 R_1 および R_2 は同一か、または異なるものであり、次式(II)で示される基であつて、



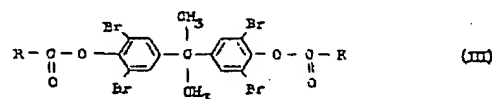
(II)式中、Xは臭素原子、Yは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、水酸基および1級、2級または3級のアミノ基よりなる群から選ばれる一種以上の基をあらわし、pは0~4の整数、qは1~4の整数、rは1~4の整数であつて、q+rは5以下の整数である]。

発明の詳細な説明

本発明は、特に各種高分子材料の難燃化剤として有用な、新規臭素含有ジエステル化合物に関する。

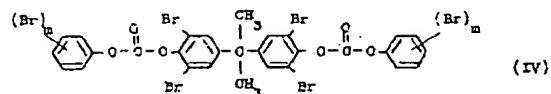
従来、代替的な臭素含有難燃剤として例えば、ジカブロモジフェニルエーテルが知られているが、本化合物は耐燃性が非常に劣る問題がある。また他の例として3,5,3',5'-テトラブロモビスフェノールAが知られているが、本化合物は高分子材料に添加した場合熱変形温度を著しく低下させる欠点がある。

さらに、下記一般式(III)を有する化合物が英国特許1,281,937号に提案されている:



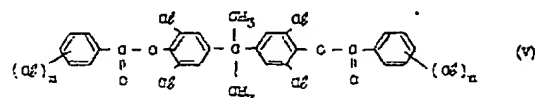
(式中Rは炭素数1~3のアルキル基を示す)。この化合物は高分子材料に添加した場合熱変形温度を著しく低下させる欠点がある。

さらに、下記一般式(IV)を有する化合物が米国特許3,846,469号に提案されている:



(m は 3 ~ 6 の整数を示す)。しかし、この化合物は高分子材料に添加した場合耐燃性を著しく低下させる欠点がある。

さらにまた、下記構造式(V)を有する化合物がジャーナル・オブ・ケミカル・アンド・エンジニアリング・データ 12巻232ページ(1967年)に記載されているがこの化合物は本発明化合物に比較して耐燃化効果が著しく劣り、同等の耐燃性を有するためには可燃性高分子材料に対して大量の添加を必要とし、結果的に、耐燃性、熱変形温度、衝撃強さを損う。



(式中 n は 1 または 2 を表わす)。

本発明は、下記一般式(I)で示される新規なジエステル化合物を提供するものである。

(3)

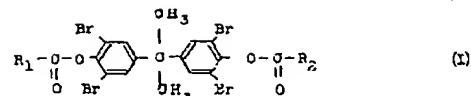
3,5-ジブロモフェニル；2-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル；4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル；2-アミノ-3,5-ジブロモフェニル；4-アミノ-3,5-ジブロモフェニル；4-ジメチルアミノ-3,5-ジブロモフェニル；4-アミノ-3,5-ジブロモフェニルメチル；2-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニルメチル。

本発明の化合物は熱安定性、耐燃性、および可燃性高分子材料の耐燃化効果が優れておりかつ、高分子材料に添加した場合の衝撃強さや熱変形温度の低下が少ない特徴を有している。

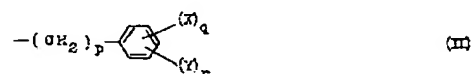
本発明の化合物は、3,5,3',5'-テトラブロモビスフェノールAと上述の基を有するカルボン酸をベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、エーテル、ピリジン等の非アルコール性溶媒中で硫酸、塩化水素、芳香族スルホン酸誘導体、パラトルエンスルホン酸、オキシ塩化リン、ポリリン酸、三フッ化ホウ素、五酸化リン、ホウ酸-硫酸、三フッ化ホウ素-エーテル、トリフルオロ酢酸、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の酸性触媒を

(5)

特開昭56- 55343(2)



(式中、 R_1 および R_2 は同一か、または異なるものであり、次式(II)で示される基であつて



(II)式中、 X は臭素原子、 Y は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、水酸基および 1 級、2 級または 3 級のアミノ基よりなる群から選ばれた一種以上の基をあらわし、 p は 0 ~ 4 の整数、 q は 1 ~ 4 の整数、 r は 1 ~ 4 の整数であつ、 $q + r$ は 5 以下の整数である)。

代表的な R_1 および R_2 の例として次のような基があげられる：

4-メチル-3-ブロモフェニル；4-メチル-3,5-ジブロモフェニル；2-メチル-5-ブロモフェニル；2-メチル-3,5-ジブロモフェニル；2-メトキシ-3-ブロモフェニル；2-メトキシ-3,5-ジブロモフェニル；4-メトキシ-

(6)

用いてエステル化することにより得られる。

別の方法として、(II)式で表わされる基を有するカルボン酸を無酸媒またはベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、エーテル等の溶媒中で三塩化リン、五塩化リン、塩化チオニル、トリフェニルホスフィンジプロマイド、トリフェニルホスフィン-四塩化炭素、塩化チオニル-ジメチルホルムアミド、塩化チオニル-ピリジン(塩化亜鉛触媒存在下)、塩化チオニル-ロウ酸、五塩化リン-塩化アセチル等と作用させて置換ヘロゲン化合物とした後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジメチルアニリン、ピリジン、水酸化ナトリウム、テトラメチル尿素等の塩基の存在下に3,5,3',5'-テトラブロモビスフェノールAと反応させてエステル化することも可能である。

さらに別の方法として、(II)式で表わされる基を有するカルボン酸無水物と3,5,3',5'-テトラブロモビスフェノールAを硫酸、塩化亜鉛、クロロスルホン酸、酢酸ナトリウム、ナトリウムメチラート、パラトルエンスルホン酸、ピリジンから選ば

(6)

れる触媒の存在下に反応させエステル化することもできる。

さらに別の方法として、(II)式で表わされる基を有するニトリルと3,5,5'-テトラプロモビスフエニールAを無水条件で塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性触媒の存在下に反応させることも可能である。

本発明化合物が難燃化し得る高分子材料として例えば、ポリスチレン(ゴム変性耐衝撃性ポリスチレンを含む)、AB樹脂、AB樹脂、ポリフエニレンオキサイド、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリアクリレート、ポリカーボネート等の熱可塑性材料が特に好適な材料としてあげられる。もちろん、これらを適当な割合にブレンドしたものにも使用できる。

必要に応じて他のハロゲン系難燃剤および/またはリン系難燃剤と組み合わせて使用してもよく、また、三酸化アンチモン、珪酸ジルコニウム、ホウ酸亜鉛、リン酸チタン、赤リン、酸化モリブデ

(7)

び五塩化リン68g(0.33モル)を2時間回流反応させた。生成したオキシ塩化リンをアスピレーターによる減圧下に除去した後、真空蒸留を行ない酸塩化物89gが得られた(収率73%)。

3,5,5'-テトラプロモビスフエニールAを4.4g(0.1モル)とピリジン50mlをテトラヒドロフラン300mlに溶かし室温で攪拌しながら4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸クロライド0.3g(0.2モル)をゆつくり滴下して加えると直ちに白色結晶が生成するが滴下終了後更に3時間室温で攪拌を続け反応を完結させた後、エバポレーターでテトラヒドロフランを除去した。残った結晶をクロロホルムに溶かしアンモニア水で2回、水で3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し溶液を除去すると白色結晶93g(収率85%)が得られた。

元素分析: $C_{29}H_{18}N_2O_4Br_8$

計算値: C, 31.69; H, 1.54; Br, 58.29

実測値: C, 31.72; H, 1.61; Br, 58.18

IRスペクトル:

(9)

特開昭56-55343(3)

ン等の難燃相乗剤を一懸または二懸以上加えることができる。

難燃化の際の本発明化合物の添加量は、難燃性の要求度合いおよび適用する材料により変わるが、例えば、ポリスチレンをUL-94の試験法によつてV-0のランクに合格させるためには、ポリスチレン100重量部に対し本発明化合物10~30重量部および三酸化アンチモン2~10重量部を添加することにより達成される。

また、難燃化の趣目的に応じて公知の添加剤、例えば、安定剤、着色剤、落電防止剤、発泡剤、耐光剤、増量剤等を含んでいてもよい。

次に、本発明の実施例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。

実施例1

ジ-(4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸)エステルの合成:

還流冷却器をつけたフラスコで4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸88.6g(0.3モル)およ

(8)

1760 cm^{-1} 、1240 cm^{-1} にエステルの吸収

実施例2

ジ-(2-ヒドロキシ-3,5-ジプロモ安息香酸)エステルの合成:

4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸の代わりに2-ヒドロキシ-3,5-ジプロモ安息香酸89g(0.3モル)を使用して実施例1と同様の手順で反応を行なうことによりジ-(2-ヒドロキシ-3,5-ジプロモ安息香酸)エステル102gを得た(収率93%)。

元素分析: $C_{29}H_{18}Br_8O_6$

計算値: C, 31.64; H, 1.48; Br, 58.18

実測値: C, 31.57; H, 1.49; Br, 58.21

実施例3

ジ-(4-メトキシ-3,5-ジプロモ安息香酸)エステルの合成:

4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸の代わりに4-メトキシ-3,5-ジプロモ安息香酸93g(0.3モル)を使用して実施例1と同様の手順で

(10)

特開昭56- 55343(4)

反応を行なつたところ、ジ- (4-メトキシ-3,5-ジプロモ安息香酸) エステルの白色結晶103g (収率91%) が得られた。

元素分析: $C_{31}H_{20}O_6Br_8$

計算値: C、32.90; H、1.77; Br、56.74

実測値: C、32.95; H、1.78; Br、56.69

IRスペクトル: 1760 cm^{-1} 、 1240 cm^{-1}

にエステル吸収

実施例4

ジ- (4-メチル-2,6-ジプロモ安息香酸)

エステルの合成:

4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸に代えて4-メチル-2,6-ジプロモ安息香酸88g (0.3モル) を使用して実施例1と同様の手順で反応を行なうことによりジ- (4-メチル-2,6-ジプロモ安息香酸) エステル95gを得た (収率87%)。

元素分析: $C_{31}H_{20}O_6Br_8$

計算値: C、33.94; H、1.82; Br、58.39

実測値: C、33.91; H、1.85; Br、58.41

(11)

D1525) は104℃であつた。

使用例2

100重量部のポリフェニレンオキサイド樹脂 (サイロン500B: 旭ダウ社製)、20重量部の実施例1で得られたジ- (4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸) エステル及び5重量部の三酸化アンチモンをドラムブレンダーで混合し、ダルメージタイプのスクリーンをもつ押出機で200℃で押し出しベレット状とした。

次にこのベレットを250℃で射出成形し厚さ1/8" の試験片とした。UL-94の試験法に従つて燃焼試験を行つたところ自消性を示し94V-0であつた。

使用例3

ポリブチレンテレフタレート (東レPBT 1401) 100重量部に対し、実施例1で合成したジ- (4-アミノ-3,6-ジプロモ安息香酸) エステル20重量部および三酸化アンチモン7重量部をドラムブレンダーで混合しダルメージタイプのスクリーンをもつ押出機で250℃で押し出

(13)

IRスペクトル: 1780 cm^{-1} 、 1240 cm^{-1}

にエステルの吸収

使用例1

スタイロン475D (旭ダウ株式会社製ハイインパクトポリスチレン) 100重量部に対し実施例1で合成したジ- (4-アミノ-3,5-ジプロモ安息香酸) エステル20重量部、および三酸化アンチモン5重量部をドラムブレンダーで混合し、ダルメージタイプのスクリーンをもつ押出機で200℃で押し出しベレット状とした。次にこのベレットを射出成形機を用い220℃で厚さ1/8" の試験片とした。成形中、樹脂を成形機シリンダー中に10分間滞留させた後試験片を成形しても樹脂の变色は殆んどなく良好な熱安定性を示した。UL-94の試験法に従つて燃焼試験を行つたところ自消性を示し94V-0であつた。ノッチ付アイソット衝撃強さ (JIS-K6871に従う) は7.7 kg·cm/cm を示し、サンシャインウエザーメーターに400時間照射した後測定すると0.8 kg·cm/cm であつた。ピカット軟化点 (ASTM-

(12)

ベレット状とした。

次にこのベレットを250℃で射出成形し厚さ1/8" の試験片とした。UL-94の試験法に従つて燃焼試験を行つたところ自消性を示し94V-0であつた。

使用例4

ナイロン6 (東レアミラン1017) 100重量部に対し、実施例1で合成したジ- (4-アミノ-3,6-ジプロモ安息香酸) エステル15重量部および三酸化アンチモンを使用例3と同様の条件で混合し、成形を行ない厚さ1/8" の試験片とした。UL-94の試験法に従つて燃焼試験を行つたところ自消性を示し94V-0であつた。

使用例5~6

ジ- (3,5-ジプロモ安息香酸) エステルの代わりに実施例2~4で合成した各種ジエステルを用いて使用例1と全く同様の方法でそれぞれ使用例5~7の試験片を得た。UL-94の試験法に従つて燃焼試験を行つたところ何れの場合にも自消性を示し94V-0であつた。

(14)